

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EU

REC'D 23 FEB 2000

WIPO

PCT

PRIORITY

Bescheinigung

Die MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH in München/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern"

am 10. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 23 C 10/30 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Zeichen: 198 56 901.7

Weihmayr

Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus einem Metallsponderpulver, einem inerten Füllpulver und einem Aktivatorpulver bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden inneren Oberfläche des Körpers, z.B. aus einer Ni-, Co- oder Fe-Basislegierung, in Kontakt gebracht und erwärmt wird.

Zu den bekannten Verfahren zum Diffusionsbeschichten von Bauteilen aus warmfesten Legierungen, wie Ni-, Co- oder Fe-Basislegierungen, gehören die sog. Pulverpackverfahren. Ein derartiges Verfahren wird in der US 3,667,985 offenbart, bei dem die zu beschichtenden Bauteiloberflächen mit einem Sponderpulver aus Titan und Aluminium, dem ein inertes Füllmaterial sowie ein Halogensalz-Aktivator zugemischt wird, in Kontakt gebracht und erhitzt wird. Aus der US 3,958,047 ist ein Pulverpackverfahren bekannt, bei dem das metallische Bauteil mit einem Aluminium und Chrom enthaltenden Sponderpulver in Kontakt gebracht und unter Erhitzen diffusionsbeschichtet wird.

Diese Verfahren eignen sich insbesondere zur Beschichtung der Außenoberflächen metallischer Bauteile, wobei Schichtdicken zwischen 50 und 100 μm erzielt werden. Beim Beschichten von inneren Oberflächen treten jedoch verfahrensimmanente Nachteile auf, so daß die erreichbaren Innenschichtdicken bei relativ komplizierten Geometrien mit engen Spalten, Winkeln oder Hinterschneidungen begrenzt und unzureichend sind und im allgemeinen unter 30 μm liegen. Problematisch ist dabei, daß die Sponderpulver lediglich eine geringe Fließfähigkeit besitzen und die Hohlräume unvollständig füllen. Zudem läßt sich das Sponderpulver nach dem Beschichten nur schwer und nicht rückstandsfrei aus den Hohlräumen entfernen und sintert an den Oberflächen an.

Die genannten Nachteile der Pulverpackverfahren lassen sich zum Teil durch sog. Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren umgehen. Ein solches Verfahren ist aus der US 4,148,275 bekannt, bei dem eine z.B. Aluminium enthaltende Pulvermischung in einer ersten Kammer und die zu beschichtenden, metallischen Bauteile in einer zwei-

ten Kammer eines Behälters angeordnet sind. Das Beschichtungsgas wird durch Erhitzen des Pulvers erzeugt und lagert sich unter Einsatz eines Trägergases an den äußeren und inneren Oberflächen der zu beschichtenden Bauteile ab. Die Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren besitzen jedoch den Nachteil, daß die Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens, wie z.B. zur Zwangsführung der Beschichtungsgase, im Vergleich zu jenen für die Pulverpackverfahren komplex und teuer sind. Darüber hinaus sind auch hier die erreichbaren Innenschichtdicken begrenzt, weil das Beschichtungsgas bzw. das Spendermetallgas auf seinem Weg durch die Hohlräume des Bauteils verarmt und ein Schichtdickengradient über die Länge des Hohlraums entsteht. Weil die Schichtdicke der Außenbeschichtung verfahrensbedingt über jener der Innenbeschichtung liegt, ist die Lebensdauer der Bauteile infolge der dünneren Innenbeschichtung begrenzt.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht darin, ein Pulverpackverfahren der eingangs beschriebenen Gattung so zu verbessern, daß die Schichtdicken der Innenbeschichtung auch bei Hohlräumen mit verhältnismäßig komplizierten Geometrien ausreichend groß sind.

Die Lösung dieses Problems ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Füllpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße, die ungefähr gleich oder größer als die Partikelgröße des Metallspenderpulvers ist, bereitgestellt wird.

Der Vorteil besteht darin, daß sich bei einer derartigen Wahl der Partikelgrößen die spezifische Dichte erhöhen läßt, ohne daß ein Verklumpen der Pulvermischung, z.B. aufgrund eines zu hohen Anteils des Metallspenderpulvers, auftritt. Es lassen sich Hohlkörper, wie Leit- und Laufschaufeln von Gasturbinen aus warmfesten Ni-, Co- oder Fe-Basislegierungen, beschichten.

In einer bevorzugten Ausgestaltung wird das Metallspenderpulver und das inerte Füllpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von größer als 40 μm bereitgestellt, wodurch eine gute Permeation des Beschichtungsgases durch die Schüttung der Pulvermischung erfolgen kann.

Bevorzugt wird die Pulvermischung mit einem Anteil des Metallspenderpulvers von 20 Gew.-% bereitgestellt, um das Verklumpen der Pulvermischung zu vermeiden und eine gute Permeation durch die Schüttung zu gewährleisten.

5 Es ist des weiteren zweckmäßig, daß als Metallspenderpulver eine Legierung mit einem Anteil des Spendermetalls von 30 bis 70 Gew.-% bereitgestellt wird, damit aufgrund des hohen Spendermetallanteils eine ausreichend starke Schichtdicke gewährleistet ist.

10 Es kann vorteilhaft sein, daß als Metallspenderpulver eine Mischung aus einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 40 bis 70 Gew.-% und einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 30 bis 50 Gew.-% bereitgestellt wird, so daß die Verarmung des Metallspenders in den beiden Legierungen schrittweise, d.h. mit zeitlicher Verzögerung, erfolgt.

15

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

20 In einem ersten Beispiel ist der Hohlkörper einer hohle Turbinen-Leitschaufel einer Gasturbine, die mit einer Oxidations- und Korrosionsschutzschicht versehen wird. Der Hohlraum besitzt eine Länge von etwa 160 mm. Seine inneren Oberflächen sind zwischen 2 und 6 mm beabstandet und laufen an zwei gegenüberliegenden Endabschnitten zusammen. Zur Beschichtung der inneren Oberflächen der Leitschaufeln
25 wird eine Pulvermischung aus etwa 20 Gew.-% Metallspenderpulver und etwa 80-Gew.-% inertem Füllpulver bereitgestellt. Als Metallspenderpulver wird AlCr und als inertes Füllpulver Al_2O_3 gewählt. Der Schmelzpunkt von AlCr liegt wenigstens etwa 100 °C über der Beschichtungstemperatur von etwa 800 °C - 1200 °C, so daß kein Diffusionsverbinden der Metallpartikel untereinander bzw. ein Verklumpen auftritt.

30

Der Anteil eines Aktivatorpulvers beträgt etwa 3 Gew.-%, wobei AlF_3 , d.h. eine Halogenidverbindung, gewählt wird. Als Verbindung für das Aktivatorpulver kommt z.B. auch $CrCl_3$ in Betracht. Eine solche Verbindung muß einen niedrigen Dampfdruck bei

der Beschichtungstemperatur aufweisen, damit sie während des gesamten Beschichtungsprozesses erhalten bleibt. Zudem wird eine Halogenidverbindung des Spendermetalls, hier Aluminium, eingesetzt, um eine Agglomeration infolge einer chemischen Reaktion des Halogens mit dem Spendermetall zu vermeiden.

5

Die durchschnittliche Partikelgröße des inerten Füllpulvers beträgt $100\text{ }\mu\text{m}$ und ist deutlich größer als die Partikelgröße des Metallspenderpulvers, die $60\text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Der Anteil von Aluminium, d.h. des Metallspenders, an dem Metallspenderpulver beträgt 50 Gew.-%.

10

Die so bereitgestellte Pulvermischung wird in den Hohlraum der Leitschaufeln zur Beschichtung der inneren Oberflächen eingefüllt. Die anschließende Beschichtung erfolgt bei $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Haltezeit von 6 h, wobei die Außenbeschichtung, d.h. die Beschichtung der äußeren Oberflächen der Leitschaufel, gleichzeitig in einem Einstufenprozeß mit einem herkömmlichen Pulverpackverfahren oder auch durch ein Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren erfolgen kann.

15

Der Al-Gehalt in der Schicht liegt bei der auf diese Weise abgeschiedenen Innenbeschichtung zwischen 30 und 35 Gew.-%.

20

Bei einem zweiten Beispiel wird wieder ein inertes Füllpulver (Al_2O_3) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ gewählt, das etwa 80 Gew.-% der Pulvermischung ausmacht. Als Aktivatorpulver wird AlF_3 mit etwa 3 Gew.-% eine Pulvermischung gewählt und zugemischt.

25

Im Unterschied zu Beispiel 1 besteht das Metallspenderpulver, das einen Anteil von etwa 20 Gew.-% an der Pulvermischung ausmacht, aus zwei Fraktionen. Die erste Fraktion ist eine Legierung aus AlCr , bei der der Anteil von Aluminium 50 Gew.-% beträgt. In der zweiten Fraktion ist der Anteil des Spendermetalls, Aluminium, geringer und beträgt 30 Gew.-%. Mit dieser Maßnahme läßt sich der Beschichtungsprozeß in der Weise optimieren, daß zunächst die Fraktion mit dem geringeren Al-Gehalt verarmt, der Beschichtungsprozeß jedoch durch die Fraktion mit dem größeren Al-

30

Gehalt fortgesetzt wird. Auf diese Weise läßt sich die Duktilität der Schichten auf den inneren Oberflächen der Leitschaufel vergrößern.

Der Al-Gehalt in den inneren Schichten beträgt 24 bis 28 Gew.-%. Die Innenschichtdicken liegen zwischen 65 und 105 μm und damit deutlich über den mit herkömmlichen (Pulverpack-)Verfahren erzielbaren Schichtdicken.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus einem Metallspenderpulver, einem inerten Füllpulver und einem Aktivatorpulver aus einem Metallhalogenid bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden, inneren Oberfläche des Hohlkörpers in Kontakt gebracht und erwärmt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Füllpulver mit einer Partikelgröße, die ungefähr gleich oder größer als die Partikelgröße des Metallspenderpulvers ist, bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallspenderpulver und das inerte Füllpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von größer als 40 μm bereitgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulvermischung mit einem Anteil des Metallspenderpulvers von 20 Gew.-% bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallspenderpulver eine Legierung mit einem Anteil des Spendermetalls von 30 bis 70 Gew.-% bereitgestellt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallspenderpulver eine Mischung aus einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 40 bis 70 Gew.-% und einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 30 bis 50 Gew.-% bereitgestellt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulvermischung mit einem Aktivatorpulveranteil von 2 bis 5 Gew.-% bereitgestellt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für das Aktivatorpulver ein Metallhalogenid des Spendermetalls ausgewählt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Spendermetallpulver AlCr ausgewählt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Füllpulver Al_2O_3 ausgewählt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulvermischung auf eine Beschichtungstemperatur von 800 °C bis 1200 °C erwärmt wird.

15

Zusammenfassung

Ein Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus einem Metallspenderpulver, einem inerten Füllpulver und einem Aktivatorpulver aus
5 einem Metallhalogenid bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden, inneren Oberfläche des Hohlkörpers in Kontakt gebracht und erwärmt wird, wobei zur Erhöhung der Innenschichtdicken das inerte Füllpulver mit einer Partikelgröße, die ungefähr gleich oder größer als die Partikelgröße des Metallspenderpulvers ist, bereitgestellt wird.

